

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345980

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	K A R			
C 0 8 K 5/09				
C 0 8 L 3/00	L A U			
33/02	L H R			
33/26	L J V			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-163133

(22) 出願日 平成5年(1993)6月7日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 向田 似吾

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 伊達 雅志

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 井口 和彦

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐塩性吸収剤組成物

(57) 【要約】

【構成】 吸水性樹脂 (A) と、カルボキシル基またはその塩を有するアニオン性界面活性剤 (B) とからなり、(A) 100重量部に対して (B) が1~300重量部である吸収剤組成物。

【効果】 得られる吸収剤は、塩水溶液に対して優れた吸収能力を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 吸水性樹脂（A）と、カルボキシル基またはその塩を有するアニオン性界面活性剤（B）とからなり、（A）100重量部に対して（B）が1～300重量部である吸収剤組成物。

【請求項2】 （B）の炭素数が6～20である請求項1記載の吸収剤組成物。

【請求項3】 （B）の塩がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩である請求項1または2いずれか記載の吸収剤組成物。

【請求項4】 （A）100重量部に対して（B）が5～150重量部である請求項1～3いずれか記載の吸収剤組成物。

【請求項5】 （A）がデンプン-アクリル酸（塩）共重合体、架橋ポリアクリル酸（塩）、ビニルエステルと不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体ケン化物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体架橋物、デンプン-アクリロニトリル共重合体の加水分解物、架橋カルボキシメチルセルロース誘導体、ポリアクリルアミドの部分加水分解物から成る群から選ばれる少なくとも1種のカルボン酸基を含有する吸水性樹脂である請求項1～4のいずれか記載の吸収剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は塩水溶液に対して優れた吸収性能を有する耐塩性吸収剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、水性液体に対して吸収能を有する粉粒状吸水剤としては、吸水性樹脂と呼ばれる親水性架橋ポリマーが知られている。これらの吸水性樹脂の例としては、デンプン-アクリル酸塩共重合体、架橋ポリアクリル酸塩、アクリル酸およびその塩とその他の単量体との共重合体架橋物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体架橋物、ポリビニルアルコール（メタ）アクリル酸共重合体、変性セルロース誘導体、変性ポリエチレンオキシド、変性ポリビニルアルコール等各種の樹脂が知られており、主として紙おむつ、生理用品などの衛生材料に使用されてきた。

【0003】 しかしながら、従来の吸水性樹脂は水に対しては高い吸水性能を示すが、無機塩などの電解質の存在下においては吸収能力が著しく低下する。これらを改良するため提案がなされている。例えば、構成単位としてウロン酸またはその塩を含む多糖類を加熱により架橋により加熱不溶化させる方法（特開昭56-5137号公報）、多糖類に水溶性単量体と架橋剤とをグラフト重合し、必要により更に加熱処理する方法（特公平3-68889号公報、特開昭56-5138号公報）、吸水性樹脂にイオン封止剤を混合する方法（特開昭56-89838号公報）などの提案がある。しかしいずれの場合も改良が十分でないことから、実用化に至っていないのが実状である。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題を鑑みて、塩水溶液に対し優れた吸収性能を有する耐塩性吸収剤組成物について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0005】 すなわち本発明は、吸水性樹脂（A）と、カルボキシル基またはその塩を有するアニオン性界面活性剤（B）とからなり、（A）100重量部に対して（B）が1～300重量部である吸収剤組成物。

10 【0006】 本発明において吸水性樹脂（A）としては、通常水に対して自重の約100倍～1000倍程度、生理食塩水に対して約20～60倍程度の吸収能力を有する親水性架橋高分子であり、その構成単位にカルボン酸（塩）基〔カルボン酸および／またはカルボン酸塩基を言う。以下同様の記載を用いる。〕、スルホン酸（塩）基、リン酸（塩）基、第三級アミノ基、第四級アンモニウム塩基、水酸基、ポリオキシエチレン基などの少なくとも1つの親水性基を有する吸水性樹脂であれば、樹脂の種類および製造方法は特に限定しない。この吸水性樹脂の例としては、特公昭53-46199号、特公昭53-46200号公報などに記載のデンプン-アクリル酸（塩）共重合体、特公昭54-30710号、特開昭56-26909号公報などに記載の逆相懸濁重合法による架橋あるいは自己架橋されたポリアクリル酸塩、特開昭55-133413号公報などに記載の水溶液重合により得られる架橋ポリアクリル酸（塩）、特開昭52-14689号、特開昭52-27455号公報などに記載のビニルエステルと不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体ケン化物、特開昭58-2312号、特開昭61-36309号公報などに記載のスルホン酸（塩）基含有吸水性樹脂、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体架橋物、デンプン-アクリロニトリル共重合体の加水分解物、架橋カルボキシメチル誘導体、架橋ポリエチレンオキシド誘導体、架橋ポリビニルアルコール誘導体、ポリアクリルアミドの部分加水分解物などが挙げられる。好ましくは、カルボン酸（塩）基を有するデンプン-アクリル酸（塩）、架橋ポリアクリル酸（塩）、ビニルエステルと不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体ケン化物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体架橋物、デンプン-アクリロニトリル共重合体の加水分解物、架橋カルボキシメチル誘導体、ポリアクリルアミドの部分加水分解物である。また、上記吸水性樹脂を更に表面架橋せしめた吸水性樹脂も好適に使用できる。上記吸水性樹脂は2種以上併用してもよい。

40 【0007】 吸水性樹脂の形状については粉粒状であれば特に限定はなく、粒状、顆粒状、造粒状、リン片状、塊状、パール状、微粉末状などのいずれの形状であってもよい。好ましくは90重量%以上が1mm以下の粒度分布を有する粉粒状であり、特に好ましくは90重量%

以上が0.1~0.9mmの粒度分布を有する吸水性樹脂である。

【0008】本発明において界面活性剤(B)は、カルボキシル基またはその塩を有するアニオン性界面活性剤である。好ましくは炭素数6~20であるカルボキシル基またはその塩を有するアニオン性界面活性剤である。炭素数が6未満の場合や、20を超える場合は効果が少ない。(B)のカルボン酸の例としては、ヘキサン酸、オクタン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸であり、塩基の対イオンの例としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミンである。更に好ましいカルボン酸の例としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸であり、塩基の対イオンの例としては、アルカリ金属である。特に好ましいのは、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムである。また上記界面活性剤を2種以上を併用しても良い。

【0009】(A)と(B)との比は、(A)100重量部に対して(B)の量が通常1~300重量部、好ましくは5~150重量部である。(B)の量が300重量部を超えても添加量に見合った効果が得られないことから非経済的である。一方、1重量部未満では耐塩性の向上効果が得られない。

【0010】本発明の吸収剤組成物の製造方法としては、①(A)に(B)を混合する方法、②(B)の水溶液を(A)に吸収させる方法、③(A)の製造工程中で(B)を添加する方法【例えば(A)の重合時に(B)を添加する、あるいは(A)の重合ゲルに(B)を添加するなど】いずれも可能である。好ましい方法は①または③である。

【0011】本発明の様に、吸水性樹脂とカルボキシル基またはその塩基を有するアニオン性界面活性剤が、塩水溶液に対する高い吸収性能を示す理由、メカニズムについては明確ではないが、吸水性樹脂の網状ポリマー鎖、特にカルボキシル基を有するポリマー鎖と、カルボキシル基を有する界面活性剤とが何らかの相互作用をし、この界面活性剤が吸水性樹脂の網状ポリマー内に塩類が浸入するのを防御する働きをし、その結果塩溶液に対しても水の場合に近い高い吸収性能を示すものと考えられる。

【0012】本発明の吸収剤組成物に、増量剤、添加剤として水、有機質粉末(例えばパルプ粉末、セルロース誘導体、天然多糖類など)、無機質粉末(例えばゼオライト、超微粉状シリカ、アルミナ、ベントナイト、活性炭など)、酸化防止剤、防腐剤、殺菌剤、着色剤、香料、その他の界面活性剤などを必要により配合することができ、これらの量は該組成物の重量に対して通常10重量%以下である。

【0013】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさ

らに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。吸収剤組成物の膨潤ゲル容積率および吸収量は下記の方法により測定した。以下添加量については有効成分の添加量とする。

【0014】膨潤ゲル容積率：試験管(φ=14mm;高さ16.5cm)に、吸水剤組成物0.1gを、脱イオン水15gで膨潤させ、その中に所定量の塩(生理食塩水の場合は塩化ナトリウムを0.135g)を加え、1時間放置後の膨潤ゲル高さを(a)を測定する。一方、界面活性剤界面活性剤が添加されていない吸水性樹脂0.1gを脱イオン水15gで膨潤させ、その中に同種、同量の塩を加え、1時間放置後の膨潤ゲル高さを(b)を測定し、下記式で膨潤ゲル容積率を求める。

$$\text{膨潤容積率}(\%) = (a/b) \times 100$$

吸収量：膨潤ゲル容積率を測定したゲルを、250メッシュのナイロンネット製ティーバッグに全量移し、15分間水切りを行って増加重量(c)を測定し下記式で吸収量を求める。

$$\text{吸収量}(g/g) = c \times 10$$

【0015】実施例1

架橋アクリル酸ナトリウム系吸水性樹脂(三洋化成工業(株)製「サンウェットIM-5000D」)0.1gとラウリン酸ナトリウム0.2gを添加混合することにより本発明の吸収剤組成物(イ)を得た。この吸収剤組成物の生理食塩水に対する膨潤ゲル容積率と吸収量を測定した結果を表1に示す。なお、サンウェットIM-5000Dの生理食塩水に対する吸収量は48g/gであった。

【0016】実施例2および3

実施例1において、界面活性剤「ラウリン酸ナトリウム」の添加量を以下の様に代える以外は実施例1と同様にして吸収剤組成物(ロ)および(ハ)を得た。これらの膨潤ゲル容積率と吸収量を測定した結果を表1に示す。

吸収剤組成物(ロ)：ラウリン酸ナトリウムの添加量0.1g

吸収剤組成物(ハ)：ラウリン酸ナトリウムの添加量0.01g

【0017】実施例4

実施例1において、界面活性剤「ラウリン酸ナトリウム」をオレイン酸カリウムに代える以外は実施例1と同様にして吸収剤組成物(ニ)を得た。これらの膨潤ゲル容積率と吸収量を測定した結果を表1に示す。

【0018】実施例5

実施例1において膨潤ゲル容積率を測定する際の塩化ナトリウムの量を0.3gに代える以外は実施例1と同様にして2%食塩水に対する膨潤ゲル容積率と吸収量を測定した結果を表1に示す。尚、サンウェットIM-5000Dの2%食塩水に対する吸収量は39g/gであつた。

【0019】実施例6

実施例1において膨潤ゲル容積率を測定する際の塩の種類と量を硫酸マグネシウム0.15gに代える以外は実施例1と同様にして1%硫酸マグネシウムに対する膨潤ゲル容積率と吸収量を測定した結果を表1に示す。尚、サンウェットIM-5000Dの1%硫酸マグネシウムに対する吸収量は5g/gであった。

【0020】実施例7

架橋アクリル酸ナトリウム系吸水性樹脂製造時の重合ゲルの固形分に対して、同量の「ラウリン酸ナトリウム」を加え、乾燥し吸収剤組成物(ホ)を得た。このものの生理食塩水に対する膨潤ゲル容積率と吸収量を測定した結果を表1に示す。

【0021】実施例8

実施例1において架橋アクリル酸ナトリウム系吸水性樹脂を、デンプン-アクリル酸塩グラフト共重合体架橋物である「サンウェットIM-300」(三洋化成工業(株)製)に代える以外は実施例1と同様にして吸収剤*

*組成物(へ)を得た。このものの生理食塩水に対する膨潤ゲル容積率と吸収量を測定した結果を表1に示す。尚、サンウェットIM-300の生理食塩水に対する吸収量は53g/gであった。

【0022】比較例1

実施例1において、界面活性剤「ラウリン酸ナトリウム」の添加量を0.0005gに代える以外は実施例1と同様にして比較の組成物(ト)を得た。これらの生理食塩水に対する膨潤ゲル容積率と吸収量を測定した結果を表1に示す。

【0023】比較例2

実施例1において、界面活性剤「ラウリン酸ナトリウム」を酢酸ナトリウムに代える以外は実施例1と同様にして比較の組成物(チ)を得た。これらの生理食塩水に対する膨潤ゲル容積率と吸収量を測定した結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

		膨潤ゲル容積率(%)	吸収量(g/g)
	1	151	92
	2	145	86
実	3	138	79
	4	155	89
	5	141	82
例	6	148	86
	7	142	84
	8	149	90
比	1	101	49
較	-	-	-
例	2	92	42

【0025】

【発明の効果】本発明の耐塩性吸水性樹脂は、次のような特徴および効果を有する。

①塩水に対して優れた吸収性能を示す。

②多価イオンの水溶液に対して優れた吸収性能を示す。

③簡単な操作で製造することができる。

【0026】上記効果を奏することから、本発明の耐塩性に優れた吸収剤組成物は、紙おむつ、生理用品、産褥マット、医療用アンダーパッドなどの、電解質を多く含

んだ尿、血液等を吸収・ゲル化させる各種衛生材料用途；産業廃水や海底ヘドロなど高濃度の電解質を含んだ含水物の凝固剤の用途；海水や硬水に対しても高い膨潤力を要求される土木用シーリング材、シールド工法の逸泥防止剤や海底ケーブル用止水剤などの用途；コンクリート打設後の養生材、コンクリート混和剤などの用途；使い捨てカイロや塩化カルシウムを主剤とした乾燥剤などの高濃度塩溶液吸収剤用途など幅広い工業用途に利用が可能である。

(5)

特開平6-345980

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 35/00	L H S			

(72)発明者 住谷 隆
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72)発明者 田中 健治
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

This Page Blank (uspro)

<p>95-070480/10 A96 D22 F07 G04 L02 SANIN 93.06.07 (A18 A93 A97 D15) *JP 06345980-A SANYO CHEM IND LTD 93.06.07 93JP-163133 (94.12.20) C08L 101/00, C08K 5/09, C08L 3/00, 33/02, 33/26, 35/00 Salt resistant absorbing compan. - comprises a water absorbing resin and an anionic surfactant having carboxyl gp. or salt C96-031617</p>	<p>A(9-A8, 12-R1A, 12-R8, 12-V3A, 12-W11E) D(4-A1B, 9-C2, 9-C3) F(4-C1) G(4-B, 4-B2, 4-B8) L(2-D14F, 2-D14Q)</p> <p>In an example, 0.1g of Sanwet M-5000D (RTM: crosslinked sodium acrylate polymer) and 0.2 g of sodium laurate were mixed to prepare a compan. The compan. showed 161 % of swollen gel vol. ratio and absorption of 93 g of physiological salt soln. per 1 g of the compan. (Opp Dwg.No.0/0)</p>
<p>Compsn. comprises 100 pts.wt. of (A) a water absorbing resin and 1-800 pts.wt. of (B) an anionic surfactant having carboxyl gp. or its salt. The anionic surfactant has 6-20 C and its salt includes alkali metal salts of ammonium salt. The compn. comprises 100 pts.wt. of (A) a water absorbing resin and 6-100 pts. wt. of (B) an anionic surfactant having carboxyl gp. or its salt. The water absorbing resin is at least one of starch-acrylic acid (salt) copolymer, crosslinked polyacrylic acid(salt), a saponified copolymer of vinyl ester and unsatd. carboxylic acid or its derivatives, crosslinked isobutylene-maleic anhydride copolymer, hydrolysed starch-acrylonitrile copolymer, crosslinked carboxymethyl cellulose derivatives and partly hydrolysed polyacrylamide. USE/ADVANTAGE - The compn. is used as a medical use gelling material in paper diaper, sanitary goods, under pad for medical use, coagulant for waste treatment, sealing agent for civil engineering, concrete mix and drying agent.</p>	

Ga

This Page Blank (uspro)